

BATHOCHROME BANDENVERSCHIEBUNG UND HOHE REVERSIBILITÄT BEI PHOTOCHEMISCHER TRANS-CIS-ISOMERISIERUNG VON β -ARYL-SUBSTITUIERTEN DIPHENYLPHOSPHINYL- UND DIPHENYLTHIOPHOSPHINYL-TRANS-ETHYLENEN*

Von

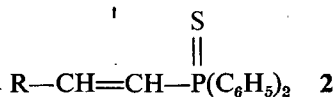
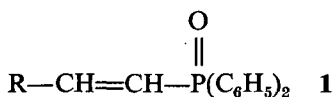
D. GLOYNA und K.-G. BERNDT

Humboldt Universität Berlin, Sektion Chemie
WB Organische Chemie, DDR-104 Berlin, DDR

(Eingegangen am 27. August 1980)

Die monochromatische Bestrahlung der Titelverbindungen in verdünnter Lösung führt in kinetisch einheitlicher Reaktion zu photostationären Zuständen (photochemische $A \rightleftharpoons B$ -Gleichgewichte), die sich reversibel durch Änderung der Bestrahlungswellenlänge ineinander überführen lassen. Es wurden bis zu 1000 reversible Zustandsänderungen bestimmt. Die thermische Rückreaktion $A \leftarrow B$ ist bei Raumtemperatur nicht meßbar. Die bei der Bestrahlung der Titelverbindungen beobachtete bathochrome Verschiebung der längstwelligsten Absorptionsbande wird auf sterische und elektronische Wechselwirkung der Phosphor-Gruppierung mit dem Styren-Gerüst zurückgeführt.

Die präparative Zugänglichkeit von β -aryl-substituierten trans-Ethylen-diphenylphosphinoxiden **1** [1, 2] und -diphenylphosphinsulfiden **2** [3] wurde in jüngster Zeit durch Aldehyd-Olefinierungen nach HORNER unter Verwendung unsymmetrisch P-substituierter Methylen-bis-P(X)-Verbindungen ($X=O, S$) so verbessert, daß nunmehr eine gezielte Untersuchung der Eigenschaften dieser Substanzklassen vom Standpunkt der systematischen Abwandlung der Struktur möglich wird. Zum photochemischen Reaktionsverhalten dieser Substanzklassen finden sich unseres Wissens bisher keine Angaben. Es wird bei **1** und **2** in verdünnter flüssiger und fester Lösung [4] entsprechend der Struktur der Verbindungen durch eine reversible *trans-cis*-Isomerisierung geprägt. In dieser Arbeit berichten wir über die photochemische *trans-cis*-Isomerisierung der ω -Diphenylphosphinyl-*trans*-styrene **1a**—**1e** sowie des β -(3-Indolyl)-*trans*-ethylen-diphenylphosphinoxids **1f** in verdünnter flüssiger Lösung.



a	b	c	d	e	f
R C_6H_5	4- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ - C_6H_4	4- OCH_3 - C_6H_4	4- Cl - C_6H_4	4- CN - C_6H_4	3-Indolyl

* 23. Mitteilung über Darstellung und Eigenschaften von aryl-substituierten Ethylenen.

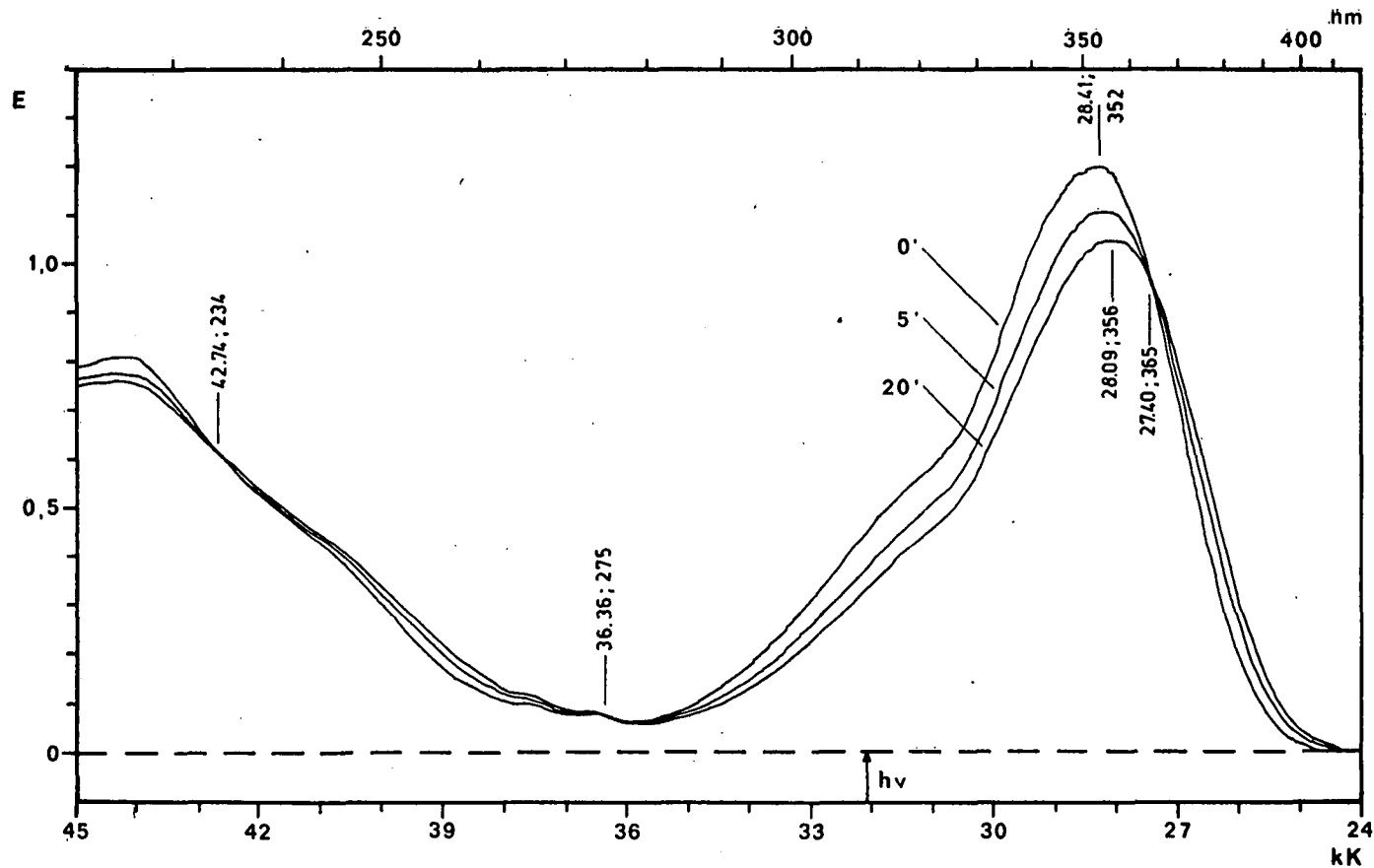


Abb. 1. Spektrale Änderungen für 4-Dimethylamino- ω -diphenylphosphinyl-*trans*-styren **1b** in 95-proz. Ethanol bei Bestrahlung mit 312 nm bis zum Erreichen des photostationären Zustandes (nach 20 Min.) bei 20 °C; $c_A = 3,7 \cdot 10^{-5}$ mol/l

Wie wir fanden, bedingt die stereo-elektronische Wechselwirkung der stark elektronenziehenden, raumerfüllenden P(O)-Gruppe mit dem Aryl-ethylen-Gerüst einige Besonderheiten im Vergleich zu ähnlich strukturierten Ethylenen oder zu Stilbenen. Monochromatische Bestrahlung von **1** im Bereich der längstwelligen Absorptionsbande führt nämlich überraschenderweise zu einer bathochromen Verschiebung dieser Bande, verbunden mit einer Extinktionsverminderung (siehe Abb. 1 und 2). Dabei scheint der Betrag dieser Verschiebung bei **1a**—**1e** von der Natur des 4-ständigen Substituenten im Styren-Gerüst abzuhängen sowie auch vom ω -ständigen Akzeptorsubstituenten, wie erste analoge Versuche mit **2** zeigten. Weitere Versuche dazu sind im Gange. Die beobachtete bathochrome Verschiebung ist am größten bei Donator-Akzeptor-Substitution, also bei **1b**. Bei *trans*-Stilbenen beobachtet man dagegen ausnahmslos eine hypsochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande [5] von ca. 10—30 nm, da die *cis*-Stilbene als Photo-Reaktionsprodukte infolge sterischer Hinderung bei kürzeren Wellen absorbieren. Ausgeprägt ist diese hypsochrome Verschiebung bei Bestrahlung von Thioindigo oder thioindigoiden Verbindungen [6]. Die Erklärung dieser Hypsochromie durch Nichtplanarität [7] der *cis*-Isomeren infolge sterischer Hinderung wird hier auf Grund quantenchemischer Rechnungen neuerdings in Frage gestellt und stattdessen im wesentlichen auf unterschiedliche elektronische Wechselwirkungen der Heteroatome in den planaren *trans*- und *cis*-Isomeren zurückgeführt [8]. ω -Substituierte, mit **1** und **2** formal vergleichbare Styrene zeigen kaum eine Bandenverschiebung beim Übergang in die *cis*-Isomeren. So absorbieren sterisch nicht gehinderte ω -Nitro-*cis*-styrene nur wenig kürzerwellig als die *trans*-Isomeren [9]. Auch das Isomerenpaar des mit **1b** vergleichbaren 4-Dimethylamino- ω -cyano-styrens weist im Bereich der längstwelligen Absorptionsbande nur geringe Unterschiede auf [10]. Allerdings ist „der Schwerpunkt der ersten Absorptionsbande der *cis*-Form eher langwellig als kurzwellig gegenüber der *trans*-Verbindung verschoben“, was mit annähernd gleicher Mesomerie infolge annähernd gleicher sterischer Situation in beiden Isomeren erklärt wird [10].

Die bathochrome Bandenverschiebung bei **1** und **2** kann durch starke elektronische Wechselwirkung der Substituenten im Styren-Gerüst und durch sterische Faktoren bedingt sein. Die sterische Hinderung zwischen den 2-ständigen Aromatenprotonen des Styren-Gerüsts und der großen tetraedrisch konfigurierten Diphenylphosphinyl-Gruppe im *cis*-Isomeren kann zur Verdrillung um die Ethylenbindung führen. Es ist bekannt, daß Verdrillung um eine C-C-Doppelbindung eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande bewirkt [11—13]. Die elektronische Wechselwirkung der Substituenten in **1** und **2** ist besonders stark, wenn R insgesamt Donator-Eigenschaften aufweist (also bei **b**, **c** und **f**), wie unsere absorptions- und emissionsspektroskopischen Messungen zeigen [14]. ^1H -NMR-, ^{31}P -NMR- und IR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß die Elektronendichte bei P(O)-substituierten Styrenen **1** (u. a. **1a**—**1e**) an den Ethylen-C-Atomen und am P-Atom vom 4-ständigen Substituenten im Styren-Gerüst abhängig ist, ebenso die P=O-Valenzschwingung [1, 15]. Dies deutet insgesamt bei Vorliegen eines Donator-Akzeptor-Systems in **1** auf eine alternierende Verteilung der π -Elektronendichte, wie sie für den Polymethin-Zustand im DÄHNESchen Sinne [16, 17] charakteristisch ist. Charakteristisch für den Polymethin-Zustand ist auch eine bathochrome Verschiebung der längstwelligen Absorptionsbande [18] bei monochromatischer Bestrahlung, wie dies bei **1** und **2** beobachtet wird. Aus diesen Befunden

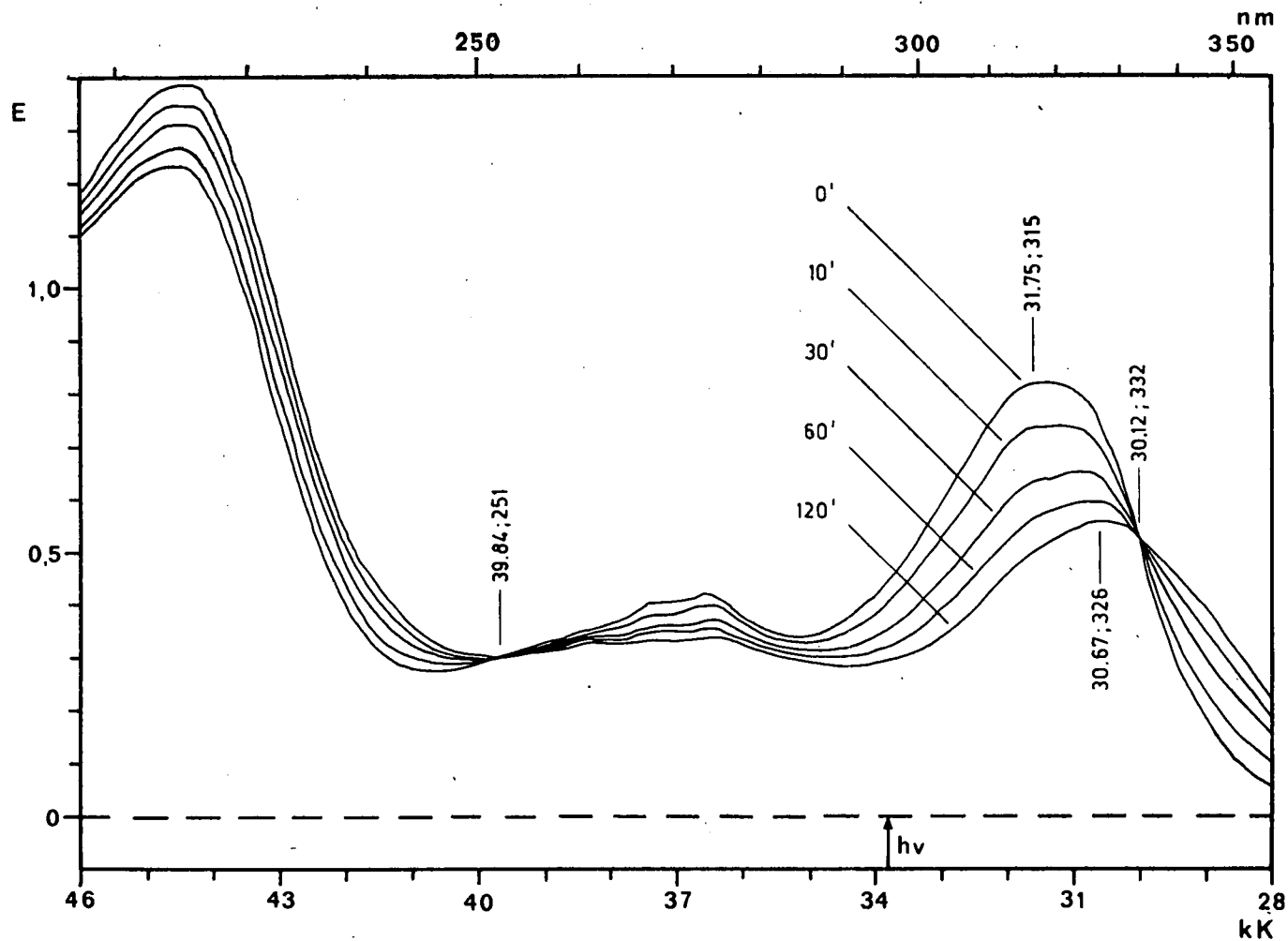


Abb. 2. Spektrale Änderungen für β -(3-Indolyl)-*trans*-ethylen-diphenylphosphinoxid 1f in 95-proz. Ethanol bei Bestrahlung mit 296 nm bis zum Erreichen des photostationären Zustandes (nach 120 Min.) bei 20 °C; $c_A = 3,0 \cdot 10^{-5}$ mol/l

leiten wir ab, daß zumindest bei **1** eine polymethinähnliche π -Elektronenstruktur vorliegt. Die starke Wechselwirkung der Substituenten im Falle einer Donator-Akzeptor-Substitution bewirkt in **1** einen gleitenden Übergang der aromatisch-olefinischen Struktur in den besonderen Bindungszustand des Polymethins.

Die monochromatische Bestrahlung von **1** und **2** führt in jedem Fall zu einem photostationären Zustand. Mit Methoden der qualitativen kinetischen Analyse nach MAUSER kann gezeigt werden, daß ein Zwei-Komponenten-System (AB-System) vorliegt. So machen mehrere isosbestische Punkte [19] im Extinktions-Zeit-Diagramm (siehe Abb. 1 und 2) ein AB-System wahrscheinlich, die gefundene Linearität des Extinktionsdifferenzen-Diagramms [20] sowie des Extinktions-Diagramms [21, 22] beweist es im Rahmen der photometrischen Genauigkeit des verwendeten Spektrometers. Bestrahlungen bei verschiedenen Wellenlängen im Bereich der längstwelligen Absorptionsbande ergeben photostationäre Zustände verschiedener quantitativer Zusammensetzung (siehe auch Tab. I), die sich ineinander über-

Tabelle I

Maximum der längstwelligen Absorptionsbande λ^{\max} von **1** und **2** und der trans-cis-Gemische im photochemischen Gleichgewichtszustand $\lambda_{tr/cis}^{\max}$ sowie isosbestische Punkte λ_i in Abhängigkeit von der Bestrahlungswellenlänge λ_{exc} und des Lösungsmittels (LM) bei 20 °C^a

	LM	λ_{exc} (nm)	$\lambda^{\max b}$ (nm)	$\lambda_{tr/cis}^{\max}$ (nm)	λ_i (nm)
1a	Ethanol ^c	289	265	268	223, 242, 289
2a	Ethanol ^c	254	265	264	224, 243, 300
1b	Ethanol ^c	312 365	352	356 354	234, - 275, 364
	Benzen	313 365	344	353 349	282, 354
	n-Heptan	313 365	335	340 335	286, 340
2b	n-Propanol	320	352	356	366
1c	Ethanol ^c	302	287	297	231, 252, 315
1d	Ethanol ^c	254 280	272	275 273	227, 246
	n-Heptan	254 280	269	275 273	225, 244, 284
1f	Ethanol ^c	296 312 334 365	315	326 323 321 317	251, 332

^a Genauigkeit: $\pm 0,5$ nm; ^b Mittelwerte aus 3—5 Einzelmessungen gleicher Genauigkeit;

^c 95-prozentig

führen lassen durch Variation der Bestrahlungswellenlänge. Das bedeutet, es liegt ein photoreversibles AB-System vor. Die quantitative Zusammensetzung solcher photochemischer Gleichgewichte wird durch die ZIMMERMAN-Gleichung [23] gegeben.

$$\left(\frac{c_A}{c_B}\right)_{\lambda_{\text{exc}}} = \left(\frac{\varphi_A}{\varphi_B}\right)_{\lambda_{\text{exc}}} \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A}\right)_{\lambda_{\text{exc}}}$$

mit c_A , c_B = Konzentration von A bzw. B im photostationären Zustand, der durch Bestrahlung bei der Wellenlänge λ_{exc} erreicht wird

φ_A = Quantenausbeute für $A \rightarrow B$

φ_B = Quantenausbeute für $B \rightarrow A$

ε_A , ε_B = Extinktionskoeffizient von A bzw. B bei λ_{exc}

Es reicht sich die Substanz eines AB -Systems im photochemischen Gleichgewicht an, die bei der verwendeten Bestrahlungswellenlänge am wenigsten absorbiert. Die quantitative Analyse der photochemischen Gleichgewichte bei **1** und **2** wird später gegeben. Der nur geringe Anteil von Nebenreaktionen bei der photoreversiblen $A \rightleftharpoons B$ -Umwandlung von **1** und **2** bedingt eine relativ hohe Zyklenzahl¹, z. B. bei **1b** von ca. 1000 und bei **1f** von ca. 300 Zyklen in Ethanol bei Anregung mit 312 nm und 365 nm. Bei den bestrahlten Lösungen wurden nach Ständigem Stehen im Dunkeln keine spektralen Veränderungen gemessen. Das thermodynamische Gleichgewicht ist bei Raumtemperatur „eingefroren“, d. h. die thermische Rückreaktion $B \rightarrow A$ bei Raumtemperatur sehr langsam.

Eine Bestrahlung von **1a** im präparativen Maßstab in Ethanol bei 280 nm, die bis zur Erreichung des photochemischen Gleichgewichtes durchgeführt wurde, lieferte schließlich den Beweis, daß es sich bei dem AB -System tatsächlich um *trans-cis*-Isomere handelt. Die ^1H -NMR-Analyse des isolierten Photoreaktionsgemisches ergab ein *trans-cis*-Gemisch [4], aus dem sich chromatographisch das reine *cis*-Isomere abtrennen ließ. Es ist mit authentischem Material identisch, wie die Tabelle 2 zeigt.

Tabelle II

Schmelzpunkt, Molpeak (70 eV) und UV-Spektrum
von ω -Diphenylphosphinyl-*trans*-styren **1a** und dessen Photoreaktionsprodukt

	Schmp. (°C)	M ⁺ (m/e)	UV (95-proz. Ethanol)	
			λ^{max} (nm)	ε^{max} (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
1a , <i>trans</i>	165	304	265	25 900
<i>cis</i> - 1a	165—167 [24]	304	269 ^a	19 500 ^a
	103			
	103—104 [25]			

^a Mittelwert aus 3 Messungen gleicher Genauigkeit

¹ Hierunter verstehen wir die Anzahl der reversiblen Umwandlungen zweier photostationärer Zustände ineinander bis zur Verminderung der Extinktion auf die Hälfte des ursprünglichen Wertes.

Am isolierten Reaktionsgemisch konnten dünnschichtchromatographisch keine Hinweise auf Spaltung der P—C-Bindung als Nebenreaktion während der Bestrahlung erhalten werden, obwohl die eingestrahlte Energie bei 280 nm (427 kJ mol^{-1}) beträchtlich die Dissoziationsenergie der P—C_{aromat.}-Bindung (293 kJ mol^{-1} [26]) übertrifft.

Experimenteller Teil

Die präparative Darstellung der Verbindungen ist in [1] beschrieben. Die UV-Spektren wurden mit dem Gerät Specord UV/VIS (Fa. VEB Carl Zeiss Jena) aufgenommen, die Massenspektren mit dem Gerät MAT CH—6 (Fa. Varian). Die Bestrahlungen wurden in Küvetten ($d=1,000 \text{ cm}$) an $2 \cdot 10^{-5}$ bis $4 \cdot 10^{-5}$ molaren luftgesättigten Proben bei Raumtemperatur in einer Eigenbau-Apparatur mit stabilisiertem Hg-Höchstdruckbrenner bzw. Xenon-Höchstdruckbrenner (Fa. VEB Narva Berlin) durchgeführt. Zur Aussonderung der angegebenen Wellenlängen diente ein Hochleistungsmonochromator (Fa. Bausch & Lomb Inc. Rochester). Die Halbbandbreite des Anregungslichtes betrug 6 nm. Bei der Bestrahlung von **1a** im präparativen Maßstab wurde ein Metallinterferenzfilter (Fa. VEB Carl Zeiss Jena) mit einer Halbbandbreite von 20 nm verwendet. Die Probenkonzentration betrug in diesem Fall $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$.

Die Zyklenzahl wurde extrapoliert aus ca. 20 Messungen bei Annahme eines linearen Abfalls der Extinktion mit zunehmender Anzahl von AB-Umwandlungen.

Die Dünnschichtchromatographie des Photoreaktionsproduktes von **1a** wurde mit nichtaktivierten Kieselgel-Platten (Fa. Merck Darmstadt) nach der üblichen Methode durchgeführt. Schichtdicke: 0,25 mm; Laufmittel: Benzen/Aceton (8:2); Entwickler: zuerst J_2 in CCl_4 , danach 0,1 m KJ in verdünnter H_2SO_4 .

* * *

Wir danken Herrn Prof. Dr. Henning für Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit, Herrn Dr. sc. Grupe für die Aufnahme zweier Massenspektren.

Literatur

- [1] Gloyna, D., K.-G. Berndt, H. Köppel und H.-G. Henning: J. Prakt. Chem. **318**, 327 (1976).
- [2] Gloyna, D., K.-G. Berndt, H. Köppel und H.-G. Henning: J. Prakt. Chem. **319**, 451 (1977).
- [3] Gloyna, D.: in Vorbereitung.
- [4] Berndt, K.-G.: Diplomarbeit, Humboldt-Universität Berlin, 1973.
- [5] Schulte-Frohlinde, D., H. Blume und H. Güsten: J. Phys. Chem. **66**, 2486 (1962).
- [6] Wyman, G. M.: Chem. Comm. **1971**, 1332.
- [7] Wyman, G. M., B. M. Zarnegar: J. Phys. Chem. **77**, 831 (1973).
- [8] Sühnel, J., K. Gustav, R. Paetzold und J. Fabian: Z. Physik. Chem. (Leipzig) **259**, 17 (1978).
- [9] Miller, D. B., P. W. Flanagan und H. Shechter: J. Org. Chem. **41**, 2112 (1976).
- [10] Lippert, E., W. Lüder: Z. Physik. Chem. (Frankfurt/M.) **33**, 60 (1962).
- [11] Jaffé, H. H., M. Orchin: J. Chem. Soc. **1960**, 1078.
- [12] Lüttke, W., M. Klessinger: Chem. Ber. **97**, 2342 (1964).
- [13] Momicchioli, F., I. Baraldi und M. C. Bruni: Faraday Trans. II. **68**, 1556 (1972).
- [14] Berndt, K.-G., D. Gloyna: in Vorbereitung.
- [15] Schleinitz, K. D., H. Köppel, M. Siegmund, D. Gloyna und L. Alder: Poster on International Conference on Phosphorus Chemistry, Halle 1979; Abstracts of Papers II, Nr. 160, p. 290

- [16] Dähne, S.: Z. Chem. 5, 441 (1965).
- [17] Dähne, S., D. Leupold: Angew. Chem. 78, 1029 (1966).
- [18] Baumgärtner, F., E. Günther, G. Scheibe: Ber. d. Bunsenges. 60, 570 (1956).
- [19] Mauser, H.: Z. Naturforsch. 23b, 1021 (1968).
- [20] Mauser, H.: Z. Naturforsch. 23b, 1025 (1968).
- [21] Mauser, H., H.-J. Niemann, R. Kretschmer: Z. Naturforsch. 27b, 1349 (1972).
- [22] Mauser, H., V. Starrock, H.-J. Niemann: Z. Naturforsch. 27b, 1354 (1972).
- [23] Zimmerman, G., L. Chow, U. Paik: J. Amer. Chem. Soc. 80, 3528 (1958).
- [24] Kabačnik, M. I., T. J. Medved, E. I. Matrosov: Doklady Akad. Nauk SSSR 162, 339 (1965).
- [25] Aguiar, A. M., D. Daigle: J. Org. Chem. 30, 3527 (1965).
- [26] Hartley, S. B., W. S. Holmes, J. K. Jacques, M. F. Mole und J. C. Coubrey: Quart. Rev. 17, 204 (1963).

**БАТОХРОМНЫЙ СДВИГ ПОЛОС И ВЫСОКАЯ ОБРАТИМОСТЬ РЕАКЦИИ
ПРИ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНС-ЦИС ИЗОМЕРИЗАЦИИ
β-АРИЛЗАМЕЩЕННЫХ ТРАНС ДИФЕНИЛФОСФИНИЛ И
ДИФЕНИЛТИОФОСФИНИЛ ЭТИЛЕНОВ**

Д. Глойна и К. Г. Берндт

Монохроматическое облучение изучаемых соединений в раздавленных растворах приводит к кинетически простой реакции (фотохимическое равновесие $A \rightleftharpoons B$), которая является обратимой и управляемой изменением длины волны облучающего света. Определено до 1000 изменений состояния. Термическая обратная реакция $A \rightarrow B$ при комнатной температуре не может быть определена. Батохромный сдвиг более длинноволновых полос поглощения объясняется стерическим и электронным взаимодействием фосфорных групп со стирольным скелетом.